

## Best Available Copy

1/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts.  
reserv.

011792821

WPI Acc No: 1998-209731/199819

XRAM Acc No: C98-066087

XRPX Acc No: N98-166683

Producing anisotropic magnetic powders with rare earth  
metals, e.g. yttrium - as well as iron@ and boron@, using hydrogen@ heat  
treatment to induce phase transformations, at controlled relative  
reaction rates

Patent Assignee: AICHI STEEL WORKS LTD (AICI ); AICHI SEIKO KK (AICI )

Inventor: HONKURA Y; MISHIMA C; MITARAI H

Number of Countries: 005 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
GB 2318587	A	19980429	GB 9721705	A	19971013	199819 B
DE 19747364	A1	19980507	DE 197047364	A	19971027	199824
JP 10135017	A	19980522	JP 96285597	A	19961028	199831
JP 10135019	A	19980522	JP 96285597	A	19961028	199831
			JP 97166192	A	19961028	
GB 2318587	B	19990127	GB 9721705	A	19971013	199907
JP 2881409	B2	19990412	JP 96285597	A	19961028	199920
US 6056830	A	20000502	US 97947340	A	19971008	200029
JP 2001148306	A	20010529	JP 97166192	A	19961028	200136 N
			JP 2000319320	A	19961028	
JP 2001167916	A	20010622	JP 97166192	A	19961028	200140 N
			JP 2000319447	A	19961028	
CN 1181600	A	19980513	CN 97121194	A	19971027	200238
DE 19747364	C2	20030731	DE 197047364	A	19971027	200350
JP 2003282311	A	20031003	JP 97166192	A	19961028	200367 N
			JP 200343632	A	19961028	
JP 2003309006	A	20031031	JP 2000319447	A	19961028	200374 N
			JP 200387790	A	19961028	
JP 3463911	B2	20031105	JP 96285597	A	19961028	200377
			JP 97166192	A	19961028	
JP 3587158	B2	20041110	JP 97166192	A	19961028	200474 N

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

JP 2000319447 A 20001019

Priority Applications (No Type Date): JP 96285597 A 19961028; JP 97166192 A 19961028; JP 2000319320 A 19961028; JP 2000319447 A 19961028; JP 200343632 A 19961028; JP 200387790 A 19961028

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

GB 2318587	A	33	H01F-001/053	
DE 19747364	A1		H01F-001/057	
JP 10135017	A	23	H01F-001/053	
JP 10135019	A	11	H01F-001/06	Div ex application JP 96285597
GB 2318587	B		H01F-001/053	
JP 2881409	B2	13	H01F-001/053	Previous Publ. patent JP 10135017
US 6056830	A		H01F-001/057	
JP 2001148306	A	10	H01F-001/06	Div ex application JP 97166192
JP 2001167916	A	11	H01F-001/08	Div ex application JP 97166192
CN 1181600	A		H01F-001/057	
DE 19747364	C2		H01F-001/057	
JP 2003282311	A	10	H01F-001/06	Div ex application JP 97166192
JP 2003309006	A	11	H01F-001/08	Div ex application JP 2000319447
JP 3463911	B2	13	H01F-001/06	Div ex application JP 96285597
				Previous Publ. patent JP 10135019
JP 3587158	B2	16	H01F-001/08	Div ex application JP 97166192
				Previous Publ. patent JP 2001167916

Abstract (Basic): GB 2318587 A

Highly anisotropic magnet powder with Br/Bs greater than 0.65 comprises of rare earth elements including yttrium, iron and boron. It is processed by hydrogen heat treatment to produce a phase transformation. Also claimed is the production of the above powder, comprising a hydrogenation step. The relative rate of reaction between a rare earth - iron - boron based alloy and hydrogen is controlled at 0.25 - 0.5 to introduce phase transformation. There is a subsequent hydrogen desorption step to induce a reverse transformation.

USE - Production of highly anisotropic magnet powders (claimed).

ADVANTAGE - High degree of anisotropy. Superior magnetic properties: residual induction of 1.2-1.5 T; intrinsic coercivity of 636-1272 kA/m; and maximum energy product of 238-358 kJ/m<sup>3</sup>.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Dwg.0/3

Title Terms: PRODUCE; ANISOTROPE; MAGNETIC; POWDER; RARE; EARTH; METAL;  
YTTRIUM; WELL; IRON; BORON; HYDROGEN; HEAT; TREAT; INDUCE; PHASE;  
TRANSFORM; CONTROL; RELATIVE; REACT; RATE

Derwent Class: L03; M22; M27; P53; V02

International Patent Class (Main): H01F-001/053; H01F-001/057; H01F-001/06;  
H01F-001/08

International Patent Class (Additional): B22F-001/00; B22F-003/00;  
B22F-009/04; C21D-001/74; C21D-006/00; C22C-038/00; G11B-005/62

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-B02A5; M22-H01; M27-A04; M27-A04B; M27-A04X

Manual Codes (EPI/S-X): V02-A01A1; V02-A01A9

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

---

© 2005 Dialog, a Thomson business

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 197 47 364 A 1**

51 Int. Cl. 6:  
**H 01 F 1/057**  
G 11 B 5/62

DE 197 47 364 A 1

21 Aktenzeichen: 197 47 364.4  
22 Anmeldetag: 27. 10. 97  
43 Offenlegungstag: 7. 5. 98

30 Unionspriorität:  
P 8-285597 28. 10. 96 JP  
71 Anmelder:  
Aichi Steel Works, Ltd., Tokai, Aichi, JP  
74 Vertreter:  
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

72 Erfinder:  
Honkura, Yoshinobu, Tokai, Aichi, JP; Mishima,  
Chisato, Tokai, Aichi, JP; Mitarai, Hironari, Tokai,  
Aichi, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

64 Pulver mit magnetischer Anisotropie sowie deren Herstellungsverfahren

57 Ein Seltenerd-Pulver eines Permanentmagneten mit hoher Anisotropie, d. h. einem Br/Bs-Verhältnis von mehr als 0,65, wird durch das Anwenden der hier beschriebenen Wasserstoff-Hitzebehandlung hergestellt. Das Seltenerd-Permanentmagnetpulver ist im wesentlichen aus Seltenerd-Element(en), was ggf. Yttrium einschließt, Eisen und Bor zusammengesetzt. Es wird einer Wasserstoff-Hitzebehandlung, die mit Phasenumwandlungen verbunden ist, unterworfen. Die Behandlung wird bei der relativen Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von 0,25-0,50 bei 830°C und einem Wasserstoffdruck von 0,1 MPa durchgeführt. Die relative Reaktionsgeschwindigkeit ist hier definiert als das Verhältnis der tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeit zur Standard-Reaktionsgeschwindigkeit, welche bei der Temperatur von 830°C und dem Wasserstoffdruck von 0,1 MPa gemessen wurde.

DE 197 47 364 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Pulver mit magnetischer Anisotropie, welche aus Seltenerd-Element(en), Eisen und Bor aufgebaut sind, sowie deren Herstellungsverfahren.

Seltenerd-Magnete vom RFeB-TRp, welche hauptsächlich aus Seltenerd-Element(en), einschließlich Yttrium (R), sowie Eisen (Fe) und Bor (B) zusammengesetzt sind, werden in der Industrie aufgrund ihrer ausgezeichneten magnetischen Eigenschaften weitverbreitet verwendet.

Es gibt drei Patente, die mit der vorliegenden Erfindung verwandt sind, nämlich JP-A-60-257107, JP-A-62-23903 und JP-C-7-68561.

Die JP-A-62-23903 offenbart ein Herstellungsverfahren, das durch eine Wasserstoff-Hitzebehandlung bei erhöhten Temperaturen, z. B. bei 800°C, gekennzeichnet ist, welches ein Permanentmagnet-Pulver vom RFeB-TRp mit intrinsischer Koerzitivkraft (iHc) von 398 kA/m erzeugt. Die Wasserstoff-Hitzebehandlung umfaßt die Hydrogenierung, verbunden mit einer Phasenumwandlung von der  $R_2Fe_{14}B$ -Phase nach  $RH_2 + \alpha Fe + Fe_2B$ , sowie eine Desorption, verbunden mit einer Rückumwandlung von  $RH_2 + \alpha Fe + Fe_2B$  zur  $R_2Fe_{14}B$ -Phase. In der JP-A-62-23903 wird zwischen dem Hydrogenierungsschritt und dem Desorptionsschritt ein Mahlschritt ausgeführt. Vor der JP-A-62-23903 war bekannt, daß bei einer Wasserstoff-Hitzebehandlung bei einer erhöhten Temperatur von 800°C eine Phasenumwandlung auftritt.

Die JP-A-62-23903 ist die erste Patentanmeldung, die offenbart, daß die Phasenumwandlung während der Wasserstoff-Hitzebehandlung verbesserte magnetische Eigenschaften für magnetische Legierungen vom RFeB-TRp ergeben.

Die JP-C-7-68561 offenbart ein Herstellungsverfahren, ähnlich zur vorstehend bezeichneten Druckschrift, welches Permanentmagnet-Pulver vom RFeB-TRp mit einer intrinsischen Koerzitivität (iHc) von 795 kA/m erzeugt, indem durch Weglassen des Mahlschrittes die Hydrogenierung und die Desorption nacheinander ausgeführt werden. Bei der verbesserten Wasserstoff-Hitzebehandlung wird die Disproportionierungs-Reaktion zwischen der Legierung vom RFeB-TRp und dem Wasserstoff bei einer Temperatur von 500°C bis 1000°C bei einem Wasserstoff-Druck von mehr als 1,3 kPa eingeleitet, und die anschließende Desorptionsreaktion wird bei der gleichen Temperatur bei einem Wasserstoff-Druck von weniger als 13 Pa eingeleitet.

Die JP-C-7-68561 offenbart, daß das Verfahren mit der Wasserstoff-Hitzebehandlung ebenfalls ein schwaches Ausmaß der An-isotropie in dem Magnetpulver mit der Zusammensetzung  $Nd_{12,0}Pr_{1,4}Fe_{80,8}B_{5,8}$  eingeführt werden kann. Das Pulver wird in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 98,1 kPa auf 830°C erhitzt, bei dieser Temperatur und einem Druck von 1,3 kPa bis 0,1 MPa für fünf Stunden gehalten, dann bei einer Temperatur von 830°C bei einem verminderten Druck von  $1,31 \times 10^{-3}$  Pa für 40 Minuten gehalten, gefolgt von raschem Abkühlen (Quenchen). Die Restinduktion (Br) des verbundenen Magneten wird von 0,61 T auf 0,72 T verbessert, was einer Verbesserung von 18,2% gleichkommt, indem während der Kompressionsformgebung ein magnetisches Feld angelegt wird.

Die JP-C-4-20 242 offenbart ein Herstellungsverfahren für Seltenerd-Permanentmagnete mit einem hohen Maß an Anisotropie, in dem die Kristallorientierung der Mikrostruktur im Seltenerd-Magneten durch Heißeformung von schmelzgesponnenem Seltenerd-Material ausgerichtet wird.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein magnetisches Seltenerd-Pulver mit ausgezeichneter Anisotropie, d. h. einem Br/Bs-Verhältnis von mehr als 0,65, auf der Grundlage einer Wasserstoff-Hitzebehandlung zur Verfügung zu stellen.

Bisher wurden zwei Hauptmethoden, nämlich das Heißeformungs-Verfahren und die Wasserstoff-Hitzebehandlung, zur Einführung von Anisotropie in das magnetische Pulver vorgeschlagen.

Das Heißeformungs-Verfahren, welches eine Ausrichtung der Kristallorientierung in der Feinstruktur des Seltenerd-Magneten einführt, hat den Nachteil erhöhter Herstellungskosten aufgrund des komplizierten Verfahrens. Zusätzlich zu diesem Nachteil ist die Körnung des Pulvers plattenförmig, was für die Herstellung von Verbundmagneten nachteilig ist.

Auf der anderen Seite ist die Wasserstoff-Hitzebehandlung zur Verbesserung magnetischer Eigenschaften, wie der magnetischen Remanenz und der Koerzitivität, bekannt. Bei der Wasserstoff-Hitzebehandlung wird die Korngröße verfeinert durch die Phasenumwandlungen, die durch den Hydrogenierungsprozeß und den Wasserstoff-Desorptionsprozeß erzeugt werden, wodurch die magnetischen Eigenschaften gesteigert werden. Diese Methode der Wasserstoff-Hitzebehandlung hat den Vorteil niedriger Herstellungskosten aufgrund relativ einfacher Arbeitsweise, jedoch sind die erhaltenen magnetischen Eigenschaften noch nicht zufriedenstellend. Es ist ferner recht schwierig, durch diese Behandlung ein magnetisches Pulver mit Anisotropie zu erhalten.

Wie zuvor beschrieben wird in der JP-C-7-68561 berichtet, daß der Br-Wert von  $Nd_{12,0}Pr_{1,4}Fe_{80,8}B_{5,8}$  als Seltenerd-Magnet von 0,61 T auf 0,72 T verbessert wird, was eine Verbesserung von 18,2% bedeutet, indem ein magnetisches Feld während der Kompressions-Formgebung angelegt wird.

Einer der Erfinder der Patentanmeldung betont in seinem Review-Artikel in: "J. Alloys and Compounds", 231 (1995), S. 51, daß die Substitution von Fe mit Co in der ternären Nd-Fe-B-Legierung sowie die Zugabe von Elementen wie Zr, Ga, Hf und Nb wesentlich zur Erhaltung des hohen Maßes an Anisotropie sind, während die ternäre Nd-Fe-B-Legierung ohne Austausch durch Co lediglich einen isotropischen Magneten ergibt, obgleich dieser Wasserstoff-hitzebehandelt wurde.

Durch intensives Studium der Wasserstoff-Hitzebehandlung von RFeB-Magneten haben wir gefunden, daß die Nd-Fe-B-Legierung ohne irgendeine Substitution und ohne eine Zugabe von Elementen, die bisher für isotrop gehalten wurden, ein hohes Ausmaß an Anisotropie durch die Wasserstoff-Hitzebehandlung aufweisen kann. Mit anderen Worten haben wir entdeckt, daß durch die Wasserstoff-Hitzebehandlung die Restinduktion (Br) von 0,8 T bis 1,2–1,5 T im ternären NdFeB-Legierungssystem ohne Co-Substitution verbessert wird.

Wir denken, daß die Anisotropie des Magneten auf folgende Weise induziert wird. Zuerst wird die Kristallorientierung von  $Nd_2Fe_{14}B$  in die Kristallorientierung von nanokristallinem  $Fe_2B$  umgewandelt, welches durch Phasenumwandlung während der Hydrogenierung der Nd-Fe-B-Legierung bei der Wasserstoff-Hitzebehandlung erzeugt wird. Dann wird die Kristallorientierung von nanokristallinem  $Fe_2B$  in die Kristallorientierung von nanokristallinem  $Nd_2Fe_{14}B$  umgewan-



delt, welches durch die Rückumwandlung während der Wasserstoff-Desorption bei der Wasserstoff-Hitzebehandlung rückgewonnen wird. Im Ergebnis kann die ursprüngliche Orientierung des Mutterkristalls in dem nanokristallinen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nach den Phasenumwandlungen erhalten werden, d. h., das erhaltene magnetische Pulver zeigt ein sehr hohes Maß an Anisotropie.

Die folgende Erfindung wurde auf der Basis dieser Ansätze vervollständigt.

Das Seltenerd-Magnetpulver, welches durch die vorliegende Erfindung zur Verfügung gestellt wird, besteht im wesentlichen aus Seltenerd-Element, welches Yttrium einschließen kann, (hiernach mit R bezeichnet), sowie Eisen (Fe) und Bor (B) und besitzt eine ausgezeichnete Anisotropie, d. h. ein Br/Bs-Verhältnis von mehr als 0,65, erhalten durch Wasserstoff-Hitzebehandlung, die mit einer Phasenumwandlung verbunden ist.

Die Erfinder definieren die Anisotropie hier als Br/Bs-Verhältnis (wobei Bs hier etwa 1,6 T (16 kG) ist) von mehr als 0,65, eine perfekte Anisotropie als Br/Bs-Wert von 1, eine Isotropie als Br/Bs-Verhältnis von über 0,5 bis 0,65, und eine perfekte Isotropie als Br/Bs-Verhältnis von 0,5. Es ist sehr schwierig, eine perfekte Isotropie oder eine perfekte Anisotropie zu erhalten, weil der RFeB-Kristall von Natur aus anisotrop ist, auf der anderen Seite die Teilchen in dem Pulver jedoch zur Isotropie neigen. Das hohe Maß an Anisotropie der Legierung auf RFeB-Basis, die durch die vorliegende Erfindung erreicht wird, liegt in der sehr guten Ausrichtung der rekristallisierten Körner von  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , dessen tetragonale Struktur, wie bekannt, eine starke kristalline magnetische Anisotropie zeigt.

Der Br-Wert der Proben wird mittels eines VSM (Vibrations-Proben-Magnetometer) gemessen, da ein üblicher BH-Kurventracer den Br-Wert von pulverförmigen Materialien nicht messen kann.

Die Proben werden durch das folgende Verfahren hergestellt.

Das Magnetpulver wird in einem Bereich der Größe 74 bis 105  $\mu\text{m}$  klassifiziert. Das Pulver wird zu einer Probe mit einem Demagnetisierungs-Faktor von 0,2 geformt, und dann wird die Magnetisierungsrichtung aller Teilchen in einem Magnetfeld von 4578 kA/m (45 kOe) ausgerichtet.

Das durch die vorliegende Erfindung zur Verfügung gestellte Seltenerd-Magnetpulver ist ebenso charakterisiert durch seine kugelförmige Kornform der anisotropen Pulver, erhalten durch den Heiß-Deformierungsprozeß. Die Körner des Pulvers gemäß der vorliegenden Erfindung sind mit einem Längen- bzw. Streckungsverhältnis von weniger als 2,0 kugelförmig.

Sein Durchmesser beträgt 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$ .

Die Bezeichnung "Korn" bedeutet hier nicht das Teilchen des magnetischen Pulvers, sondern das Kristallkorn. Ein Teilchen des Pulvers besteht aus vielen Kristallkörnern. Das Streckungsverhältnis ist definiert als das Verhältnis der größten Dimension zur geringsten Dimension (größte Dimension/geringste Dimension) des Korns.

Die Körner des durch Heiß-Deformation gebildeten Seltenerd-Magneten besitzen eine plattenförmige Gestalt, was grundsätzlich verschieden ist von derjenigen, die durch die zuvor bezeichnete Wasserstoff-Hitzebehandlung erhalten wurden.

Die Legierung auf RFeB-Basis für das hier erfundene anisotrope Magnetpulver ist aus 12 bis 15 Atom-% R, 5,5 bis 8 Atom-% B, Rest Fe mit unvermeidbaren Verunreinigungen, zusammengesetzt.

Ein R-Gehalt von mehr als 15 Atom-% verursacht eine Verringerung im Br-Wert aufgrund der Verringerung des magnetischen Momentes des Kristalls, während umgekehrt ein R-Gehalt von weniger als 12 Atom-% eine Verringerung hinsichtlich des iHc-Wertes aufgrund einer erhöhten  $\alpha$ -Fe-Menge im Primärkristall verursacht.

Ein B-Gehalt von mehr als 8 Atom-% verursacht eine Verringerung im Br-Wert aufgrund der Verringerung des magnetischen Momentes im Kristall, während andererseits ein B-Gehalt von weniger als 5,5 Atom-% eine Verringerung des iHc-Wertes aufgrund der Präzipitation von  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  verursacht.

R kann ein oder mehrere Seltenerd-Element(e) sein, ausgewählt aus der aus Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu bestehenden Gruppe. Es ist erwünscht, Nd auszuwählen aufgrund seiner geringen Kosten und des Vermögens, überlegene magnetische Eigenschaften für dessen Legierungen zur Verfügung zu stellen.

Die Zugabe von 0,01 bis 1,0 Atom-% Ga erhöht die intrinsische Koerzitivität von RFeB. Der Grund dafür wird darin gesehen, daß Ga die Korngrenzen auszuglätten und die Nukleation von entgegengesetzt magnetischen Domänen zu unterdrücken vermag. Die Zugabe von 0,01 bis 0,6 Atom-% Nb in Verbindung mit der Wasserstoff-Hitzebehandlung verstärkt das Ausmaß der Anisotropie, jedoch wird die Verstärkung durch Nb-Zugabe nur in dem Fall erhalten, daß das Magnetpulver durch die hier erfundene Wasserstoff-Hitzebehandlung behandelt wird.

Mit anderen Worten besteht die Verstärkung in der synergistischen Wechselwirkung zwischen der Nb-Zugabe und der geeigneten Bedingung der Wasserstoff-Hitzebehandlung. Der Grund der Verstärkung wird darin gesehen, daß Nb die Umwandlung der Kristall-Orientierung von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  zu derjenigen des  $\text{Fe}_2\text{B}$  unterstützt.

Das Ausgangsmaterial des vorliegend erfundenen Magnetpulvers mit Anisotropie wird hergestellt durch Schmelzen vorbestimmter Mengen an gereinigtem(n) Seltenerd-Element(en), Eisen und Bor in einem Ofen, mit anschließendem Gießen in einen Block. Der Block kann in ein Pulver vermahlen und als Ausgangsmaterial verwendet werden.

Es ist erwünscht, daß die Ausgangsmaterialien homogenisiert werden, da eine Homogenisierungsbehandlung eine Neigung zur Abscheidung, was für die magnetischen Eigenschaften nachteilig ist, verringert.

Das auf die vorstehende Weise hergestellte Rohmaterial wird der unten beschriebenen Wasserstoff-Hitzebehandlung unterworfen, wodurch das Ausmaß der Anisotropie (Br/Bs, wobei Bs etwa 1,6 T (16 kG) beträgt) von mehr als 0,65, der Br-Wert von 1,2 bis 1,5 T, der iHc-Wert von 636 bis 1.272 kA/m und das maximale Energieprodukt  $((\text{BH})_{\text{max}})$  von 238 bis 358  $\text{kJ/m}^3$  erhalten wird.

Die Wasserstoff-Hitzebehandlung der vorliegenden Erfindung ist gekennzeichnet durch das Einstellen der Reaktion zwischen der Legierung und dem Wasserstoff auf einen relativen Reaktionsumsatz von 0,25 bis 0,50, wobei eine Phasenumwandlung während der Hydrogenierung und eine Rück-Umwandlung während der Wasserstoff-Desorption im RFeB eingeführt werden.

Die Erfinder haben gefunden, daß der Umsatz bzw. die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung einen großen Effekt auf die magnetische Anisotropie von Legierungen auf RFeB-Basis hat.

Die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung ist proportional zur Geschwindigkeit der Reaktion, das heißt des Reak-

tionsumsatzes zwischen Wasserstoff und der RFeB-basierten Legierungen. Die Geschwindigkeit der Reaktion V ist definiert als:

$$V = V_0 \times (PH_2/P_0)^{1/2} \times \exp(-E_a/RT),$$

worin  $V_0$  der Frequenzfaktor,  $PH_2$  der Wasserstoff-Druck,  $P_0$  der Dissoziationsdruck,  $E_a$  die Aktivierungsenergie der Legierung,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Absoluttemperatur des Systems bedeuten.

Die relative Reaktionsgeschwindigkeit  $V_r$  ist definiert als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit  $V$  zur Standard-Reaktionsgeschwindigkeit  $V_b$ , welche durch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur von 830°C und dem Wasserstoff-Druck von 0,1 MPa im Falle der Phasenumwandlung aus der  $R_2Fe_{14}B$ -Phase nach  $RH_2 + \alpha Fe + Fe_2B$  definiert ist. Demnach ist für die Phasenumwandlung  $V_r = V/V_b = (1/0,576) \times (PH_2)^{1/2} \times \exp(-E_a/RT)$ .

Für die Rückumwandlung ist  $V_b$  (rück) die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur von 830°C und dem Wasserstoffdruck von 0,001 MPa.  $V_r$  für die Rückumwandlung kann auf ähnliche Weise erhalten werden.

Wie in Fig. 1 gezeigt, hängt die Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) von der Zusammensetzung ab und variiert von 195–200 kJ/mol.

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  für jede Zusammensetzung ist ein kalkulierter Wert unter Verwendung des Wertes für die Bindungswärme von  $NdH_2$  aus  $Nd$  und Wasserstoff.

Die Beziehung zwischen der Reaktionstemperatur und der relativen Reaktionsgeschwindigkeit bei  $E_a = 195$  kJ/mol, wobei sich dieser Wert aus der stöchiometrischen Zusammensetzung  $Nd_2Fe_{14}B$  ergibt, ist in Fig. 2 gezeigt. In der Figur zeigt die eingerahmte Fläche den Temperaturbereich für die erwünschte relative Reaktionsgeschwindigkeit, nämlich den Bereich von 0,25 bis 0,5. Ähnlich ist in Fig. 3 die Beziehung zwischen dem Wasserstoffdruck und der relativen Reaktionsgeschwindigkeit bei demselben  $E_a$ -Wert gezeigt. In der Figur zeigt die eingerahmte Fläche den Bereich des Wasserstoffdrucks für die erwünschte relative Reaktionsgeschwindigkeit. Um die relative Reaktionsgeschwindigkeit für die Phasenumwandlung im Bereich von 0,25 bis 0,50 einzustellen, sind die Reaktionstemperaturen und der Wasserstoffdruck einzustellen auf 780 bis 840°C bzw. 0,01 bis 0,06 MPa.

Wenn die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung in RFeB auf den Bereich von 0,25 bis 0,50 eingestellt wird, werden anisotrope Magnetpulver mit Br/Bs von mehr als 0,65 erhalten. Wie zuvor beschrieben wird angenommen, daß die Anisotropie des Magneten durch die Umwandlung der Kristallorientierung von  $Nd_2Fe_{14}B$  in die Kristallorientierung von nanokristallinem  $Fe_2B$  induziert wird. Im Ergebnis zeigt der Magnet ein sehr hohes Maß an Anisotropie, d. h. das Br/Bs-Verhältnis beträgt mehr als 0,65.

Wenn die relative Reaktionsgeschwindigkeit mehr als 0,50 beträgt, wird lediglich isotropisches Magnetpulver erhalten. Dies deshalb, weil die Phasenumwandlung zu schnell voranschreitet, um die Kristallorientierung von  $Nd_2Fe_{14}B$  zum  $Fe_2B$ -Kristall ordentlich umzuwandeln. Somit verringert sich das Ausmaß der Anisotropie auf ein Br/Bs-Verhältnis von weniger als 0,65.

Es wurde gefunden, daß eine gute Umwandlung der Kristallorientierung in der Phasenumwandlung die Anisotropie von  $Nd_2Fe_{14}B$ -Kristallen nach dem Wasserstoff-Desorptionsschritt sicherstellt. Mit anderen Worten ist die ausreichende Umwandlung der Kristallorientierung zur Erlangung des hohen Ausmaßes an Anisotropie für den Magneten wesentlich.

Auf der anderen Seite ist, wenn die relative Reaktionsgeschwindigkeit weniger als 0,25 beträgt, eine hohe Koerzitivität ( $iH_c$ ) nicht erhalten.  $(BH)_{max}$  ist ebenfalls nicht hoch, obgleich der Br-Wert relativ hoch ist. Dies deshalb, weil die Phasenumwandlung von der  $Nd_2Fe_{14}B$ -Phase nach  $RH_2 + \alpha Fe + Fe_2B$  nicht abgeschlossen ist, und restliches  $Nd_2Fe_{14}B$  die Mikrostruktur nach der Rückumwandlung inhomogen macht.

Die vorstehend erwähnte "Reaktionstemperatur" zeigt die tatsächliche Temperatur an, bei der die Phasenumwandlung im RFeB durch Absorption von Wasserstoff auftritt. Es ist zu erwähnen, daß die Reaktionstemperatur von der eingestellten Temperatur des Ofens verschieden ist.

Die Temperatur der RFeB-Legierung in der Reaktion kann viel höher sein als diejenige des Ofens, weil die durch die exotherm ablaufende Reaktion erzeugte Wärme die Temperatur erhöhen kann.

Ähnlich hierzu kann der Wasserstoffdruck von dem eingestellten Druck variieren, weil der Druck des Wasserstoffs in der Nachbarschaft der Legierung dazu neigt, durch Erschöpfung aufgrund des Einschlusses von Wasserstoff in RFeB verringert zu werden. Insbesondere in dem Fall, wenn die Atmosphäre eine Mischung aus Inertgas und Wasserstoff ist, kann der Partialdruck von Wasserstoff in der Nachbarschaft der Legierung beträchtlich durch die Erschöpfung aufgrund des Einschlusses von Wasserstoff in das RFeB verringert werden, während der Gesamtdruck nahe bei dem angelegten Druck gehalten wird.

Das obige Phänomen in Bezug auf die Reaktion zwischen dem Wasserstoff und dem RFeB führt zur Schwierigkeit beim Einstellen der Temperatur und des Drucks für herkömmliche Öfen, um die relative Geschwindigkeit der Reaktion innerhalb des Bereiches von 0,25 bis 0,50 zu erhalten, und zwar aus folgenden Gründen. Ein Grund besteht darin, daß die Abweichungen bei der Temperatur und dem Druck proportional zur Masse des Materials in dem Ofen sind. Ein anderer besteht darin, daß die Reaktion selbsterregend ist, d. h. sie wird durch die bei der exothermen Reaktion selbst erzeugten Wärme beschleunigt.

Deshalb ist, um die gewünschten Bedingungen für die Reaktion zu erhalten, ein speziell ausgestalteter Ofen erforderlich, um eine geeignete Kontrolle der Temperatur und des Wasserstoffdrucks zu gewährleisten.

Zur Lösung dieses vorstehenden Problems haben wir einen neuen Ofen entwickelt und angewandt, welcher die durch die Reaktion erzeugte Wärme ausgleichen bzw. auslöschen kann. Dieser Ofen ist in der JP-A-8-206 231 offenbart.

Er besitzt Hitze-Absorptionseinrichtungen zum Ausgleichen bzw. Kompensieren der durch die Reaktion mit Wasserstoff im Rohmaterial erzeugten Wärme. Er besitzt einen Satz aus einem Prozessierungsbehälter und einem Hitze-Kompensationsbehälter, die in Kontakt miteinander stehen. Das Rohmaterial wird in den Prozessierungsbehälter, in welchem der Wasserstoffdruck sowie die Temperatur eingestellt werden können, eingebracht. Ein "Dummy"-Material wird in den Kompensationsbehälter eingebracht, in welchem der Wasserstoffdruck sowie die Temperatur unabhängig von dem Prozessierungsbehälter eingestellt werden können. Wenn die exotherme Reaktion stattfindet und das Material in dem Pro-

zessierungsbehälter Hitze erzeugt, wird – zusätzlich zum Ausschalten des Heizgerätes – der Wasserstoffdruck in dem Kompensationsbehälter vermindert, um eine endotherme Reaktion zu starten und die in dem Prozessierungsbehälter erzeugte Hitze zu kompensieren. Somit kann die Reaktionstemperatur nahezu gleich der gesetzten Temperatur des Ofens gehalten werden.

Im Ergebnis können durch diesen neuen Ofen die gewünschten Bedingungen für die Phasenumwandlung für die Massenproduktion erhalten werden.

Nach der Vervollständigung des HRdogenierungsschrittes ist es wünschenswert, das Pulver einer Entspannungsbehandlung auszusetzen, d. h. das Magnetpulver bei derselben Temperatur zu halten. Es wurde herausgefunden, daß die intrinsische Koerzitivität des Pulvers durch das Halten des Pulvers für mindestens eine Stunde verstärkt wird. Die Vervollständigung der HRdogenierung erfolgt etwa für 30 min, jedoch hängt dies tatsächlich vom Behandlungsvolumen ab.

Der Grund hierfür wird darin gesehen, daß die Verstärkung der Koerzitivität auf der Entspannung der internen, verformenden Spannung, die durch die Phasenumwandlung induziert wurde, beruhen kann.

Wenn die interne Verspannung in dem magnetischen Pulver verbleibt, kann die Mikrostruktur nach der Wasserstoff-Desorption zur Inhomogenität neigen, und im Ergebnis schadet diese der intrinsischen Koerzitivität.

Nach der Entspannungsbehandlung im Wasserstoff wird das Pulver dem Wasserstoff-Desorptionsschritt unterworfen, bei dem die Rückumwandlung stattfindet.

Während der Rückumwandlung wird die kristalline Orientierung von nanokristallinem  $\text{Fe}_2\text{B}$  in die Orientierung von nanokristallinem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  umgewandelt.

Es ist erwünscht, die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Rückumwandlung in den Bereich von 0,1 bis 0,4 einzustellen, um die Kristallorientierung von nanokristallinem  $\text{Fe}_2\text{B}$  bei niedrigem Wasserstoffdruck bei derselben Temperatur wie im HRdogenierungsschritt umzuwandeln.

Wenn die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Rückumwandlung in den Bereich von 0,1 bis 0,4 eingestellt wird, wird das Ausmaß der Anisotropie durch das Umwandeln der Kristallorientierung von nanokristallinem  $\text{Fe}_2\text{B}$  zur Kristallorientierung von nanokristallinem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ordnungsgemäß verstärkt.

Bei einer relativen Reaktionsgeschwindigkeit der Rückumwandlung, die geringer als dieser Bereich ist, wird eine hohe Koerzitivität nicht erhalten wegen einer inhomogenen Mikrostruktur aufgrund des Ungleichgewichts hinsichtlich der Nukleation und des Wachstums.

Auf der anderen Seite ist bei einer relativen Reaktionsgeschwindigkeit, die größer als dieser Bereich ist, das Ausmaß der Anisotropie im Magnetpulver gestört, weil die Umwandlung der Kristallorientierung von nanokristallinem  $\text{Fe}_2\text{B}$  zu derjenigen von rekristallisiertem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  gestört ist.

Bei der tatsächlichen Arbeitsweise wird der Wasserstoffdruck auf 1/10-tel bis 1/100-tel des Druckes im Hydrogenierungsschritt eingestellt.

Jedoch ist die Rückumwandlung, welche endotherm ist, ebenso selbsterregend, so daß die Temperatur des Ausgangsmaterials beträchtlich verringert wird.

Um die Reaktionstemperatur innerhalb von 780 bis 840°C einzustellen, ist es daher erforderlich, denselben Ofen wie für den Hydrogenierungsprozeß zu verwenden. Die zur Vervollständigung der Reaktion der Rückumwandlung erforderliche Zeit wird bei etwa 10 min vermutet, was jedoch tatsächlich vom Behandlungsvolumen abhängt.

Nach der Vervollständigung der Rückumwandlung verbleibt Wasserstoff, welcher aus der  $\text{NdH}_2$ -Zersetzung stammt, in dem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Kristallgitter. Daher wird eine Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung durchgeführt, in der das Pulver in derselben Temperatur für eine gewisse Zeit gehalten wird. Die Behandlung dient zum perfekten Eliminieren des verbleibenden Wasserstoffs in dem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Kristallgitter. Es wurde herausgefunden, daß die intrinsische Koerzitivität durch mindestens 25 min der Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung verstärkt wird. Es wird angenommen, daß der verbleibende Wasserstoff in dem Gitter die intrinsische Koerzitivität des  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Pulvers schädigt.

Nach der Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung wird das Pulver in dem Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Abkühlen sollte so schnell wie möglich vollzogen werden, mindestens 5°C/min sind erforderlich. Nur durch das Befolgen der vorstehenden Schritte wird anisotropisches Magnetpulver mit Br/Bs von mehr als 0,65 erhalten.

Das erhaltene Pulver wird in Verbundmagnete durch das Befolgen herkömmlicher Verfahren gebildet.

Als Ausgangsmaterial wird ein Block oder Pulver verwendet. Das prozessierte Material dürfen kleine Klumpen sein. Diese können leicht in magnetisches Pulver mit Anisotropie durch einen Mörser oder eine Mahlmaschine pulverisiert werden.

Der anisotrope, gebundene Magnet wird aus den Komponenten des anisotropen Magnetpulvers und einem Bindemittel hergestellt. Als Bindemittel sind Harze, Metalle niedrigen Schmelzpunktes, Gummimaterialien usw. verfügbar. Wenn als Bindemittel ein hitzehärtendes Harz, wie Epoxyharz, ausgewählt wird, wird eine Kompressionsformgebung angewandt. Zunächst werden Magnetpulver und hitzehärtbares Harz in Verbindung miteinander vermischt. Dann wird die Kompressions-Formgebung durchgeführt mit dem angelegten magnetischen Feld, und dann wird der Magnet durch eine Hitzebehandlung gehärtet.

Das vorliegend erfundene magnetische Pulver mit Anisotropie besitzt ein sehr hohes Maß an Anisotropie, beurteilt durch das Br/Bs-Verhältnis von mehr als 0,65. Es besitzt überragende magnetische Eigenschaften, d. h. einen Br-Wert von über 1,2 T (12 kG) und einen iHc-Wert von über 636 kA/m (8 kOe). Der anisotrope, gebundene Magnet, der aus dem Pulver hergestellt wurde, besitzt einen ausgezeichneten  $(\text{BH})_{\text{max}}$ -Wert von mehr als 135 kJ/m<sup>3</sup>.

Diese vorstehend genannten, überragenden magnetischen Eigenschaften werden nur durch das vorliegend erfundene Verfahren erhalten, bei dem die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung in der Wasserstoff-Hitzebehandlung auf eine festgelegte Geschwindigkeit von 0,25–0,50 eingestellt wird. Das Verfahren ist auf die Massenproduktion von Seltenerd-Magneten mit der zuvor beschriebenen ausgezeichneten Anisotropie anwendbar, indem der von uns entwickelte neue Ofen angewandt wird.

Ausführungsformen gemäß der vorliegenden Erfindung werden hiernach beschrieben.

Das vorliegend erfundene magnetische Pulver mit Anisotropie besitzt ein sehr hohes Maß an Anisotropie, das heißt Br/Bs beträgt mehr als 0,65, wobei hier Bs gleich 1,6 T (16 kG) ist.

Der anisotrope Versuchsmagnet, der aus dem anisotropen Magnetpulver hergestellt wurde, besitzt einen ausgezeichneten  $(BH)_{\max}$ -Wert.

Das vorliegend erfundene Magnetpulver mit Anisotropie kann durch die Wahl eines geeigneten Bereichs der Phasenumwandlungs-Geschwindigkeit bei der Hydrogenierung hergestellt werden.

#### Kurzbeschreibung der Figuren

Fig. 1 ist eine Grafik, die die Beziehung zwischen der Konzentration der zugegebenen Elemente Co, Ga und Nb in der Legierung und der Aktivierungsenergie zeigt.

Fig. 2 ist eine Grafik, die die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionstemperatur bei festgelegtem Wasserstoffdruck zeigt.

Fig. 3 ist eine Grafik, die die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Wasserstoffdruck bei festgelegter Reaktionstemperatur zeigt.

#### Ausführungsform 1

Eine Legierung vom Nd-Fe-B-TRp mit der chemischen Zusammensetzung 12,5 Atom-% Nd, 6,2 Atom-% B und Rest Fe wird durch Lichtbogenschmelzen geschmolzen und in einen Legierungsblock gegossen. Der Legierungsblock wurde bei 1.140°C homogenisiert und dann einer Wasserstoff-Hitzebehandlung unter den Bedingungen, die in Tabelle 1 gezeigt sind, unterworfen.

Die Bedingungen für die Wasserstoff-Hitzebehandlung sind im einzelnen wie folgt:

15 g Ausgangsmaterial wird in einen Prozessierbehälter, der mit der Wasserstoffdruck-Einstellausrüstung verbunden ist, eingebracht. Ein Infrarotspiegel-Ofen wurde zum Erhitzen des Materials verwendet.

Die Temperatur des Materials und die Temperatur des Prozessierbehälters wurden durch Thermoelemente gemessen. Die Ofentemperatur wurde gemäß der Materialtemperatur und der Prozessierbehälter-Temperatur eingestellt. Wasserstoffgas mit dem in der Tabelle 1 gezeigten Druck wurde in den Prozessierbehälter eingeführt. Die Temperatur wurde in 60 min von Raumtemperatur auf die in der Tabelle 1 gezeigte Reaktionstemperatur angehoben. Die Temperatur des Ausgangsmaterials wurde innerhalb von + 5°C – 0°C durch die folgende Einstellmethode gehalten.

Wenn die Temperatur des Rohmaterials die Temperatur des Prozessierbehälters während der Reaktion übersteigt, wird der Ofen sofort abgestellt, und das Material wird auf die Temperatur des Prozessierbehälters abgekühlt. Somit wird die durch die Reaktion erzeugte Wärme entfernt. Die konstante Temperatur innerhalb des Ausschlags von + 5°C – 0°C wird durch diese einfache Einstellung erzielt aufgrund der geringen Menge an Material und der guten Einstellmöglichkeit des Infrarotspiegel-Ofens.

Dann wurde das Material einer Entspannungs-Hitzebehandlung bei 820°C bei Wasserstoffdruck von 0,02 MPa für 3 Stunden unterworfen. Dann wurde der Wasserstoff aus dem Prozessierbehälter evakuiert bei der relativen Reaktionsgeschwindigkeit von 0,26, um die Rückumwandlung ablaufen zu lassen.

Um während der Rückumwandlung, die durch die Wasserstoff-Desorption induziert wird, die Temperatur des Rohmaterials innerhalb von + 0°C – 5°C einzustellen, wird die folgende Kontrolle angewandt. Wenn die Temperatur des Rohmaterials sich aufgrund der endothermen Reaktion von der Temperatur des Prozessierbehälters zu niedrigeren Werten verschiebt, schaltet die Wasserstoff-Kontrollausrüstung die Wasserstoff-Evakuiierung ab, und nachdem die Temperatur des Rohmaterials zur Temperatur des Prozessierbehälters zurückkehrt, wird die Wasserstoffevakuierung wieder gestartet.

Der Wasserstoff wird evakuiert, bis er einen Druck von 0,0001 MPa erreicht, was weniger als 1/100 des Wasserstoffdruckes bei der Phasenumwandlung ist.

Nach Beendigung der Rückumwandlung wird das Material einer Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung bei der festgelegten Temperatur für 30 min unterworfen und abgekühlt.

Somit wird der gesamte Prozeß der Wasserstoff-Hitzebehandlung abgeschlossen, und das anisotrope Magnetpulver wird erhalten.

Die Restinduktion des erhaltenen anisotropen Magnetpulvers wird gemessen, und das Ausmaß der Anisotropie wird berechnet. Die Restinduktion (Br), das Ausmaß der Anisotropie, die relative Geschwindigkeit der Phasenumwandlung, die Behandlungstemperatur und der Wasserstoffdruck der Phasenumwandlung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Das Streckungsverhältnis wird bestimmt über den Durchschnitt der größten Dimension und der kleinsten Dimension, gemessen mit einem Elektronenmikroskop für 25 Kornproben.

Wenn die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung in dem Bereich von 0,25 bis 0,50 eingestellt wird, wird das hohe Maß an Anisotropie erhalten.

Wie zuvor erläutert, kann dies an der Umwandlung der Kristallorientierung von  $Nd_2Fe_{14}B$  in die Kristallorientierung von nanokristallinem  $Fe_2B$  liegen.

Bei einer relativen Reaktionsgeschwindigkeit, die höher als der obige Bereich liegt, wird jedoch isotropisches Magnetpulver erhalten, weil die Umwandlung der Kristallorientierung von  $Nd_2Fe_{14}B$  zum  $Fe_2B$ -Kristall unzureichend ist. Auf der anderen Seite ist dann, wenn die relative Reaktionsgeschwindigkeit geringer als der obige Bereich ist, die hohe Koerzitivität (iHc) nicht erhalten. Auch wird ein hoher  $(BH)_{\max}$ -Wert nicht erhalten, obgleich der Br-Wert relativ hoch ist.

Dies liegt an einer inhomogenen Mikrostruktur aufgrund restlichem  $Nd_2Fe_{14}B$ .

#### Ausführungsform 2

Die Bedingungen der Wasserstoff-Hitzebehandlung der Ausführungsform 2 sind dieselben wie in Proben-Nr. 1 der Ausführungsform 1, mit Ausnahme der Bedingung für die Entspannungsbehandlung nach der Hydrogenierung.

Die gehaltene Temperatur, der gehaltene Wasserstoffdruck und die gehaltene Dauer sind in der Tabelle 2 gezeigt (für

die Vergleichsprobe Nr. 54 sind die Bedingungen der Entspannungsbehandlung dieselben wie diejenigen der Proben Nr. 52 der Ausführungsform 1).

Die Behandlungen nach der Entspannungsbehandlung sind genau dieselben wie diejenigen der Ausführungsform 1, d. h. der Wasserstoff des Prozessierungsbehälters wurde bei einer relativen Reaktionsgeschwindigkeit von 0,26 evakuiert, um die Rückumwandlung vonstatten gehen zu lassen, und das Material wurde einer Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung bei 820°C in Vakuum für 30 min unterworfen und dann abgekühlt.

Die magnetischen Eigenschaften des erhaltenen magnetischen Pulvers sind in Tabelle 2 gezeigt.

Die Restinduktion, die intrinsische Koerzitivität, der  $(BH)_{\max}$ -Wert des Seltenerd-Magnetpulvers werden gemessen, und das Ausmaß der Anisotropie wird errechnet.

Die relative Geschwindigkeit der Phasenumwandlung, die Haltezeit, die gehaltene Temperatur, der gehaltene Wasserstoffdruck, die Restinduktion, das Ausmaß der Anisotropie, die Koerzitivität und der  $(BH)_{\max}$ -Wert sind in Tabelle 2 gezeigt.

Die Prozedur für die Entspannungsbehandlung in der Ausführungsform 2 ist wie folgt.

Zuerst wird die Phasenumwandlung in dem Material auf die gleiche Weise wie in der Ausführungsform 1 bei den festgelegten Reaktionstemperaturen eingeleitet.

Dann wurde das Material bei der gleichen Temperatur unter dem festgelegten Haltedruck für die festgelegte Haltezeit erhalten, um die durch die Phasenumwandlung im Material induzierte Verspannung zu relaxieren. Anschließend wurde die Wasserstoff-Desorption durch Evakuierung des Wasserstoffs auf ein Vakuum von 0,0001 MPa (0,001 atm) durchgeführt. Im Ergebnis wurde ein hohes Maß an Anisotropie, das mit demjenigen der Proben in der Ausführungsform 1 vergleichbar ist, erhalten, mit Ausnahme der Vergleichsprobe Nr. 54.

Wie in Tabelle 2 gezeigt, ergibt eine Haltezeit von mehr als 60 min eine höhere Koerzitivität und einen höheren  $(BH)_{\max}$ -Wert als diejenigen der Ausführungsform 1.

Auf der anderen Seite verringert sich die Koerzitivität bei einer Haltezeit von weniger als 60 min, da die Spannung die Mikrostruktur nach der Rückumwandlung inhomogen macht. Wie in Tabelle 2 gezeigt, ist das Ausmaß der Anisotropie von der Haltezeit unabhängig. Das Ausmaß der Anisotropie wird bei einem hohen Niveau gehalten, solange die Reaktionsgeschwindigkeit passend gewählt wird.

In dem Fall, daß die Reaktionsgeschwindigkeit schnell ist, wie im Fall der Vergleichsprobe Nr. 54, geht die Anisotropie verloren und kann nach der Entspannungsbehandlung und der Wasserstoff-Desorption nicht wiedergewonnen werden.

#### Ausführungsform 3

Die Bedingungen der Wasserstoff-Hitzebehandlung in der Ausführungsform 3 sind die gleichen wie diejenigen der Proben-Nr. 7 der Ausführungsform 2 mit Ausnahme der Bedingungen für die Rückumwandlung.

Tabelle 3 zeigt die Temperatur der Rückumwandlung, die relative Geschwindigkeit der Rückumwandlung und den Wasserstoffdruck der Rückumwandlung von 0,0001 MPa (0,001 atm), bei dem die Rückumwandlung in dem Material eingeleitet wurde.

Dann wurde die Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung im Vakuum bei 820°C und 30 min durchgeführt, und schließlich wurde das Material auf Raumtemperatur abgekühlt. (Bzgl. der Vergleichsprobe Nr. 56 sind die Bedingungen der Wasserstoff-Hitzebehandlung die gleichen wie diejenigen der Vergleichsprobe Nr. 52 der Ausführungsform 1).

Die Restinduktion, die intrinsische Koerzitivität, der  $(BH)_{\max}$ -Wert des anisotropen Magnetpulvers werden gemessen, und das Ausmaß der Anisotropie wird berechnet. Diese sind ebenso in Tabelle 3 gezeigt.

Wenn die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Rückumwandlung in dem Bereich von 0,1 bis 0,4 eingestellt wird, ist das Ausmaß der Anisotropie durch die Umwandlung der Kristallorientierung von nanokristallinem  $Fe_2B$  zu der Kristallorientierung von nanokristallinem  $Nd_2Fe_{14}B$  ordnungsgemäß verstärkt.

Wenn die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Rückumwandlung kleiner als der obige Bereich ist, wie im Fall der Vergleichsprobe Nr. 55, wird die hohe Koerzitivität ( $iH_c$ ) nicht erhalten wegen der inhomogenen Struktur aufgrund des Ungleichgewichts hinsichtlich der Nukleation und des Wachstums. Auf der anderen Seite geht in dem Fall, daß die Reaktionsgeschwindigkeit schnell ist, wie im Fall der Vergleichsprobe Nr. 56, die Anisotropie verloren und kann nach der Wasserstoff-Desorption, die bei passenden Bedingungen ausgeführt wird, nicht wiedergewonnen werden.

#### Ausführungsform 4

Die Bedingungen der Wasserstoff-Hitzebehandlung in der Ausführungsform 4 sind dieselben wie in der Probe Nr. 11 der Ausführungsform 3 mit Ausnahme der Bedingung für die Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung in Vakuum. Die Haltezeiten und die Haltezeiten für die Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung im Vakuum sind in Tabelle 4 gezeigt (für die Vergleichsprobe Nr. 56 sind die Bedingungen für die Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung dieselben wie diejenigen der Vergleichsprobe Nr. 54 der Ausführungsform 2).

100 g des erhaltenen Magnetpulvers und 3 g Phenol-Formaldehyd-Harz als Bindemittel wurden vermischt, und ein gebundener Magnet wurde durch Kompressions-Formgebung mit oder ohne angelegtem magnetischem Feld von 2 T (20 kOe) gebildet.

Die Restinduktion, die intrinsische Koerzitivität, der  $(BH)_{\max}$ -Wert des Seltenerd-Magnetpulvers, die restliche Wasserstoff-Konzentration in dem Magnetpulver in Gewichts-% und der  $(BH)_{\max}$ -Wert des Verbundmagneten wurden gemessen, und das Ausmaß der Anisotropie wurde berechnet.

Die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung, die Haltezeit, die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Rückumwandlung, die Haltezeit und die Haltezeit für die Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung in Vakuum sind in Tabelle 4 gezeigt. Die magnetischen Eigenschaften der Pulver- und Verbundmagnete sind in Tabelle 5 gezeigt.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ergibt eine Haltezeit von mehr als 25 min eine hohe Koerzitivität, während das hohe Maß

an Anisotropie beibehalten wird, da der Wasserstoff vollständig aus dem Material eliminiert wird. Auf der anderen Seite kann bei geringeren Haltezeiten, wie im Fall der Vergleichsprobe Nr. 55, die hohe Koerzivität nicht erhalten werden aufgrund von restlichem Wasserstoff. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung größer als im Fall der Vergleichsprobe Nr. 56 ist, geht die Anisotropie verloren und kann nach der Wasserstoff-Eliminierungsbehandlung, die bei passenden Bedingungen ausgeführt wird, nicht wiedergewonnen werden.

## Ausführungsform 5

Legierungen vom Nd-Fe-B-TRp mit der chemischen Zusammensetzung 12,5 Atom-% Nd, 6,2 Atom-% B und Rest Fe werden unter geringem Zusatz von Ga und Nb, wie in Tabelle 6 gezeigt, durch Lichtbogenschmelzen geschmolzen und in Legierungsblöcke unter den gleichen Bedingungen wie in der Ausführungsform 1 gegossen. Der Legierungsblock wurde bei 1140°C homogenisiert und dann einer Wasserstoff-Hitzebehandlung unter den in Tabelle 6 gezeigten Bedingungen unterworfen.

Die magnetischen Eigenschaften des Pulvers wurden durch das in der Ausführungsform 4 beschriebene Verfahren gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt.

Das magnetische Pulver wird verbessert unter Erlangung eines  $(BH)_{\max}$ -Wertes so hoch wie 350 kJ/m<sup>3</sup> durch die geringe Zugabe von Ga und Nb zu NdFeB-Legierungen.

Der Grund der Verbesserung durch Ga- und Nb-Zugabe ist unbekannt, wir denken jedoch, daß die Zugabe von Ga die Korngrenzen zu glätten vermag und die Nukleation von Umkehrdomänen unterdrückt. Im Ergebnis wird eine hohe Koerzivität erhalten.

Die Zugabe von Nb vermag den Umwandlungseffekt der Kristallorientierung aus Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B in die Kristallorientierung von nanokristallinem Fe<sub>2</sub>B zu verstärken.

Tabelle 1

NO.	Relative Reaktionsgeschw. der Phasenumwandlung	Reaktions-Temp. für Phasenumwandlung (°C)	Wasserstoffdruck f. Phasenumwandlung (MPa)	Anisotropie (Bsl, 6 Tesla)		durchschnittl. Streckungs- Verhältnis
				B <sub>r</sub> (Tesla)	Ausmaß d. Anisotropie	
1	0,35	820	0,02	1,20	0,75	1,8
2	0,30	800	0,02	1,22	0,76	1,6
3	0,45	830	0,02	1,21	0,75	1,7
4	0,28	780	0,05	1,20	0,75	1,8
5	0,44	835	0,02	1,20	0,75	1,5
51	0,175	700	0,01	1,10	0,69	1,6
52	1,0	830	0,1	0,76	0,47	1,7

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Tabelle 2

No.	Relative Reaktions- geschwindigkeit der Phasenumwandlung +	Halte-Temperatur für die Entspannungs- behandlung (°C)	Wasserstoffdruck f. Entspannungs- behandlung (MPa)	Haltezeit f. Entspannungsbe- handlung (Minuten)	Anisotropie (B <sub>s1,6</sub> Tesla) <div>B<sub>r</sub> (Tesla) Ausmaß d. Anisotropie</div>	H <sub>c</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
6	0,35	820	0,02	60	1,21 0,76	358	188
7	0,30	820	0,02	180	1,20 0,75	716	242
8	0,45	800	0,01	180	1,22 0,76	398	199
9	0,28	900	0,02	180	1,23 0,77	406	196
10	0,44	700	0,03	240	1,21 0,76	382	198
53	0,175	820	0,02	30	1,20 0,75	191	156
54	1,0	830	0,02	180	0,78 0,49	446	1030



Tabelle 3

No.	Relative Reaktionsgeschw. d. Phasenumwandlung	Haltezeit f. Entspannungsbehandlung (Minuten)	Relative Reaktionsgeschw. d. Rückumwandlung	Wasserstoff-Druck für Rückumwandlung (MPa)	Reaktions-Temp. für Phasenumwandlung (°C)	B <sub>r</sub> /Tesla	Anisotropie Ausmaß d. Anisotropie	H <sub>c</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
11	0,35	180	0,26	0,0001	820	1,21	0,76	716	242
12	0,35	180	0,21	0,0001	810	1,22	0,76	366	198
13	0,35	180	0,30	0,0001	835	1,23	0,77	406	199
14	0,35	180	0,14	0,0001	792	1,22	0,76	390	199
15	0,35	180	0,38	0,0001	840	1,21	0,76	422	202
55	0,35	180	0,075	0,0001	-760	1,15	0,72	239	143
56	1,0	180	1,0	0,0001	830	0,80	0,50	469	108

Tabelle 4

No.	Relative Reaktions- geschwindigkeit d. Phasenumwandlung	Haltezeit für Entspannungs- behandlung	Relative Reaktions- geschwindigkeit d. Rückumwandlung	Haltezeit für f. Wasserstoff- Entfernungs- behandlung (°C)	Haltezeit für Wasserstoff- Entfernungs- behandlung (Minuten)
16	0,35	180	0,26	820	30
17	0,35	180	0,26	820	60
18	0,35	180	0,26	820	120
19	0,35	180	0,26	700	120
20	0,35	180	0,26	900	120
55	0,35	180	0,26	820	10
56	1,0	180	0,26	820	30

Tabelle 5

No.	Anisotropie (Bsl, 6Tesla)		$iH_c$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	Restlicher Wasserstoff (Gew.-%)	$(BH)_{max}$ des Verbundmagnetten (kJ/m <sup>3</sup> )	
	$B_r$ /Tesla	Ausmaß d. Anisotropie				ohne Feld	mit Feld
16	1,20	0,75	716	242	0,003	65,2	135,2
17	1,20	0,76	732	239	0,003	64,4	136,0
18	1,20	0,77	724	239	0,002	63,6	135,2
19	1,20	0,76	618	235	0,001	63,6	136,0
20	1,20	0,76	652	228	0,003	62,8	135,2
55	1,20	0,76	422	192	0,011	63,6	105,8
56	1,20	0,49	732	122	0,003	64,4	66,0

Tabelle 6

No.	Chem. Zusammen- setzungen	Ga/At.%   Nb/At.%	Relative Reaktions- geschw. d. Phasen- umwandlung	Reaktions- temperatur für die Phasenumwandlung (°C)	Wasserstoff- Druck für die Phasen- umwandlung (MPa)	Relative Reak- tionsgeschw. für Phasen- umwandlung	Reaktions- temperatur für Phasen- umwandlung	Wasserstoff- druck für Rückumwandlung (MPa)
21	0,1	0,2	0,36	820	0,03	0,26	820	0,0001
22	0,3	0,1	0,36	820	0,03	0,26	820	0,0001
23	0,5	0,2	0,28	800	0,04	0,26	800	0,0001
24	0,5	0,4	0,31	800	0,05	0,26	800	0,0001
25	0,05	0,2	0,29	820	0,02	0,26	820	0,0001
57	1,5	0,2	0,37	820	0,06	0,26	820	0,0001
58	0,1	1,0	0,45	830	0,06	0,26	830	0,0001

Tabelle 7

Anisotropie (Bsl, 6 Tesla)		No.	B <sub>r</sub> /Tesla   Grad der Anisotropie	iH <sub>c</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	(BH) <sub>max</sub> des Verbundmagneten	
						ohne Feld	mit Feld
21	1,39	0,86	955	350	83,5	200,5	
22	1,36	0,85	1130	318	74,8	178,2	
23	1,37	0,86	1193	312	74,8	174,2	
24	1,32	0,82	1145	300	70,8	167,9	
25	1,37	0,86	796	321	71,6	179,8	
57	1,19	0,74	716	242	65,2	135,2	
58	1,14	0,71	366	226	58,9	126,5	

## Patentansprüche

1. Anisotropes magnetisches Pulver mit ausgezeichneter Anisotropie mit einem Br/Bs-Verhältnis von mehr als 0,65, welches aus Seltenerd-Element(en) (hiernach als R bezeichnet), wobei Yttrium eingeschlossen sein kann, Eisen (Fe) und Bor (B) zusammengesetzt ist, und welches einer Wasserstoff-Hitzebehandlung, verbunden mit Phasenumwandlung, unterworfen wurde.
2. Anisotropes magnetisches Pulver gemäß Anspruch 1, wobei das Pulver aus 12–15 Atom-% R, 5,5–8 Atom-% B und Rest Fe sowie unvermeidbaren Verunreinigungen zusammengesetzt ist.
3. Anisotropes magnetisches Pulver gemäß Anspruch 2, wobei das Pulver 0,01–1,0 Atom-% Ga und 0,01–0,6 Atom-% Nb enthält.
4. Anisotropes magnetisches Pulver gemäß Anspruch 1, wobei das Ausmaß der Anisotropie, definiert als Br/Bs-

Verhältnis, mehr als 0,70 beträgt und das Streckungsverhältnis von dessen Körnern weniger als 2,0 beträgt.

5. Anisotropes magnetisches Pulver gemäß Anspruch 1, wobei die Restinduktion ( $B_r$ ) 1,2–1,5 T, die intrinsische Koerzitivität ( $iH_c$ ) 636–1.272 kA/m (8,0–16 kOe) und das maximale Energieprodukt ( $(BH)_{max}$ ) 238–358 kJ/m<sup>3</sup> (30–45 MGOe) betragen.

6. Verfahren zur Herstellung anisotroper magnetischer Pulver, die aus Seltenerd-Element(en), wobei Yttrium eingeschlossen sein kann, Eisen und Bor zusammengesetzt sind, wobei das Verfahren einen Hydrogenierungsschritt, bei dem die relative Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einer Legierung auf R-Fe-B-Basis und Wasserstoff in den Bereich von 0,25–0,50 eingestellt wird, um eine Phasenumwandlung in der Legierung einzuführen, und einen anschließenden Wasserstoff-Desorptionsschritt, um eine Rückumwandlung in der Legierung einzuführen, umfaßt.

7. Verfahren zur Herstellung anisotroper magnetischer Pulver gemäß Anspruch 6, wobei die Hydrogenierung bei 780–840°C und einem Wasserstoffdruck von 0,01–0,06 MPa zur Einführung der Phasenumwandlung in der Legierung auf R-Fe-B-Basis durchgeführt wird.

8. Verfahren zur Herstellung anisotroper magnetischer Pulver gemäß Anspruch 7, wobei die Phasenumwandlung unter konstanter Temperatur durch Ausgleichen der durch die exotherme Reaktion erzeugten Wärme eingeführt wird.

9. Verfahren zur Herstellung anisotroper magnetischer Pulver gemäß Anspruch 6, wobei die Legierung auf R-Fe-B-Basis nach der Vervollständigung der Phasenumwandlung auf derselben Temperatur für mindestens eine Stunde in Wasserstoff gehalten wird, um die durch die Phasenumwandlung induzierte Spannung zu entfernen.

10. Verfahren zur Herstellung anisotroper magnetischer Pulver gemäß Anspruch 6, wobei die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Rückumwandlung im Bereich von 0,1–0,4 eingestellt wird.

11. Verfahren zur Herstellung anisotroper magnetischer Pulver gemäß Anspruch 10, wobei die Rückumwandlung unter konstanter Temperatur eingeführt wird, indem die infolge der endothermen Reaktion absorbierte Wärme kompensiert wird.

12. Verfahren zur Herstellung anisotroper magnetischer Pulver gemäß Anspruch 6, wobei die Hitzebehandlung in Vakuum bei 780–840°C für mindestens 25 min durchgeführt wird, um restlichen Wasserstoff in der Legierung auf R-Fe-B-Basis vollständig zu eliminieren, und wobei die Legierung nach der Hitzebehandlung in Vakuum abgekühlt wird.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

FIG. 3

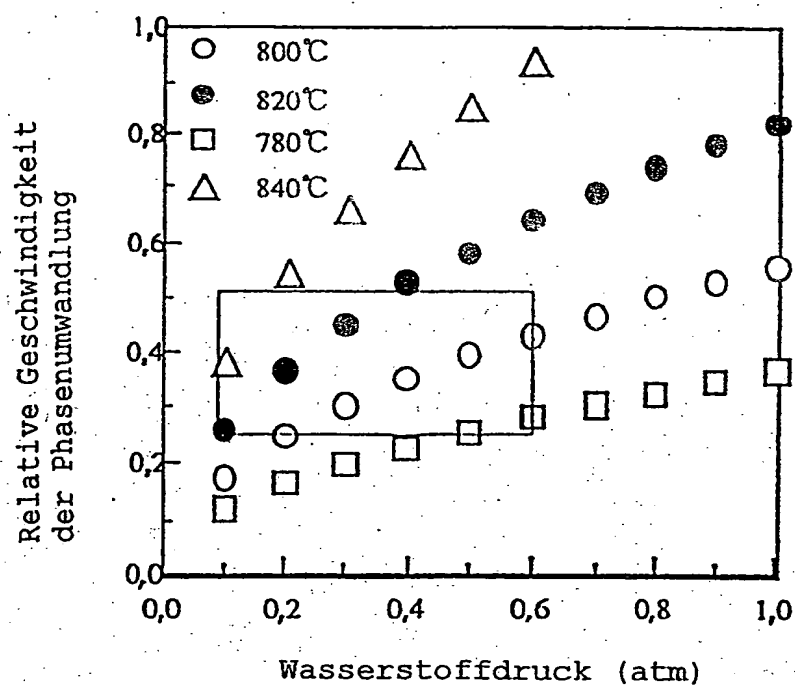


FIG. 1

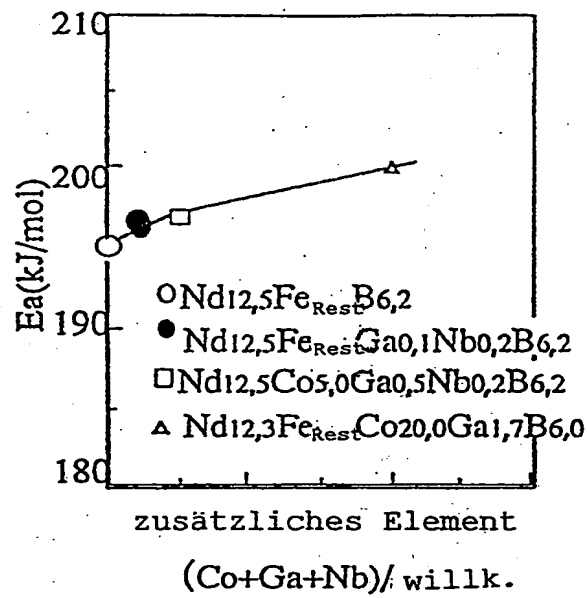
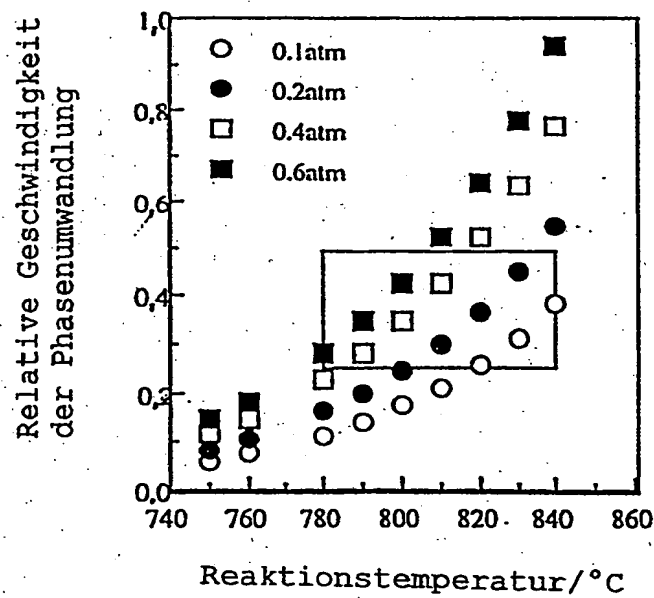


FIG. 2





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: hole - punched over text

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**